

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 213/82

C 07 D 471/04

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentlich

①

Offenlegungsschrift **27 01 659**

②

Aktenzeichen:

P 27 01 659.7

③

Anmeldetag:

17. 1. 77

④

Offenlegungstag:

20. 7. 78

⑤

Unionspriorität:

⑥ ⑦ ⑧

⑨

Bezeichnung:

Verbindungen der Pyridinreihe

⑩

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑪

Erfinder:

Schefczik, Ernst, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

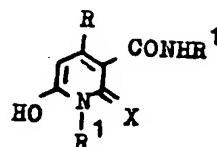
DE 27 01 659 A 1

1 A 659 10 17 30 DE 27 01 659 A 1
BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

2701659

- (1) Verbindungen der Pyridinreihe der allgemeinen Formel



in der

R Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,

R¹ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest,

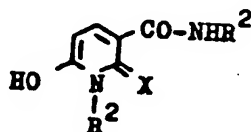
X Sauerstoff oder

R¹ und X zusammen einen Rest der Formel



bedeuten, wobei Y Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor, Brom, Hydroxysulfonyl, Carboxyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl oder Carbamoyl ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



-11-

809829/0300

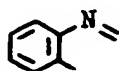
ORIGINAL INSPECTED

in der

R^2 C_1 - bis C_8 -Alkyl, β -Hydroxyäthyl oder -propyl, β -Cyanäthyl,
 β -Methoxyäthyl oder -propyl, β -Äthoxyäthyl oder -propyl oder
 Phenyläthyl,

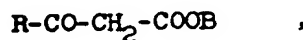
X Sauerstoff und

X und R^2 zusammen den Rest

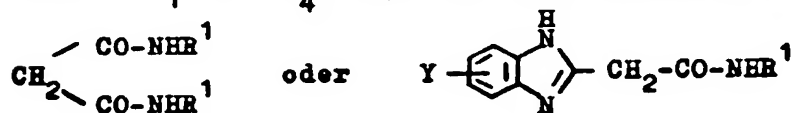


bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



wobei B C_1 - bis C_4 -Alkyl ist, mit Verbindungen der Formel



umsetzt, R, R^1 und Y haben dabei die für Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

4. Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Farbstoffen.

BASF Aktiengesellschaft

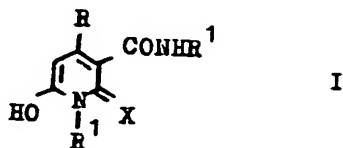
809829/0330

Unser Zeichen: O.Z. 32 377 Bg/Fe

6700 Ludwigshafen, 14.01.1977

Verbindungen der Pyridinreihe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der

R Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl,

R¹ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest,

X Sauerstoff oder

R¹ und X zusammen einen Rest der Formel



bedeuten, wobei Y Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor, Brom, Hydroxysulfonyl, Carboxyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl oder Carbamoyl ist.

18/77

809829/0330

-2-

Alkylreste R sind z.B. Äthyl, Propyl oder Butyl und vorzugsweise Methyl.

Als Reste R¹ sind beispielsweise gegebenenfalls durch Hydroxy, C₁- bis C₈-Alkoxy, Cyan oder Phenoxy substituiertes C₁- bis C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl, Phenylpropyl, Phenylbutyl oder gegebenenfalls durch Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl zu nennen.

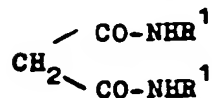
Einzelne Reste sind neben den bereits genannten z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, 2-Äthylhexyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Methoxyäthyl, 2-Cyanäthyl, 2-Phenoxyäthyl, 3-Hydroxypropyl, 3-Äthoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 3-(2-Äthylhexoxy)propyl, 5-Cyanphenyl, 3-(4-Hydroxybutoxy)propyl.

Alkoxycarbonylreste Y sind z.B. Butoxycarbonyl, Propoxycarbonyl und insbesondere Methoxy- und Äthoxycarbonyl.

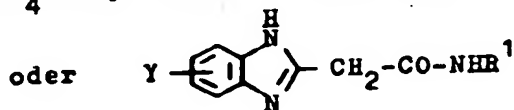
Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man Verbindungen der Formel II



wobei B C₁- bis C₄-Alkyl ist, mit Verbindungen der Formel III



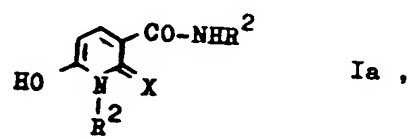
IIIa



IIIb

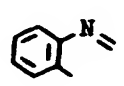
umsetzen, R, R¹ und Y haben dabei die angegebenen Bedeutungen. Die Reaktionsbedingungen können analog zu denen gewählt werden, die zur Herstellung von beispielsweise 2-Hydroxy-3-cyan-6-pyridonen dienen.

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ia



in der
R² C₁- bis C₈-Alkyl, 8-Hydroxyäthyl oder -propyl, 8-Cyanäthyl,
8-Methoxyäthyl oder -propyl, 8-Äthoxyäthyl oder -propyl oder
Phenyläthyl,

X Sauerstoff und
X und R² zusammen den Rest



bedeuten.

Bevorzugte Reste R² sind Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Cyanäthyl und 2-Phenyläthyl.

6

2701659

Die Verbindungen der Formel I sind wertvolle Kupplungskomponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen, ferner können sie als CH-acide Verbindungen für z.B. zu Farbstoffen führenden Kondensationsreaktionen verwendet werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

65 Teile Natriummethylat werden in 500 Raumteilen Glykolmonomethyläther gelöst. Dazu gibt man 130 Teile Acetessigsäureäthylester und 310 Teile Malonsäure-bis-phenyläthylamid. Das Gemisch wird 10 Stunden gekocht, wobei man über einen absteigenden Kühler Äthanol abdestillieren läßt. Nach ^{dem} Erkalten rührt man in kalte 5 %ige Salzsäure ein und saugt das ausgefallene Produkt ab. Man wäscht mit Wasser chloridfrei und trocknet bei 60 °C im Vakuum. Ausbeute 241 Teile 1-Phenyläthyl-2-hydroxy-4-methylpyrid-6-on-4-carbonsäurephenyläthylamid. Eine aus Äthanol umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 147 - 148 °C und folgende Analysenwerte:

$C_{23}H_{24}N_2O_3$ (376)

ber. C 73,4 H 6,4 N 7,4 O 12,7

gef. 73,1 6,3 7,7 13,2

-5-

809829/0330

Beispiel 2

In ein Gemisch aus 75 Teilen Ameisensäureäthylester und 120 Teilen Essigsäureäthylester werden unter Kühlen bei -10 bis 0 °C 72 Teile Natriummethylat eingetragen. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, löst dann den farblosen Kristallbrei durch Übergießen mit 750 Raumteilen absolutem Äthanol und trägt 130 Teile Malonsäurebis-methylamid ein. Nun kocht man 8 Stunden unter Rückfluß, wobei das Reaktionsgemisch allmählich zu einem Kristallbrei erstarrt. Dann gibt man überschüssige 10 %ige Salzsäure zu und destilliert Äthanol/Wasser ab bis die Innentemperatur 100 °C erreicht. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet werden. Ausbeute 123 Teile 1-Methyl-2-hydroxypyrid-6-on-3-carbonsäuremethylamid vom Schmelzpunkt 206 - 208 °C.


Analyse: $C_8H_{10}N_2O_3$ (182)

ber. C 52,8 H 5,5 N 15,4 O 26,4

gef. 52,8 5,5 15,5 26,4

Nach den in den Beispielen 1 und 2 geschilderten Verfahren wurden die folgenden Verbindungen der Formel I erhalten:

809829/0330

Bsp.	R	R ¹	Fp
3	H	-CH ₂ CH ₃	167-168 °C (Äthanol)
4	H	-CH ₂ CH ₂ OH	163-164 °C (Wasser)
5	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	149-150 °C
6	H	-CH ₂ CH ₂ CN	172-173 °C
7	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	127-128 °C (Wasser)
8	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	87 - 89 °C (Methanol)
9	H	-CH ₂ CH $\begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	wachsartig
10	H		156-157 °C (Xylol)
11	H	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	122-123 °C (Xylol)
12	H	-C ₆ H ₅	236 °C (Essigsäure)
13	-CH ₃	-CH ₃	132-133 °C (Äthanol)
14	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	97-98 °C (Methanol)
15	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	wachsartig

809829/0330

Beispiel 16

In 750 Raumteile Äthylenglykolmonoäthyläther wurden 60 Teile Natrium-methylat, 130 Teile Acetessigsäureäthylester und 189 Teile Benzimidazolyl-2-acet-N-methylamid eingetragen. Man kocht 6 Stunden am absteigenden Kühler unter Abdestillieren des bei der Kondensation entstehenden Äthanol, setzt 250 Raumteile Wasser zu und filtriert. Das Filtrat wird in überschüssige 10 %ige Essigsäure eingerührt und die Suspension zur besseren Kristallisation des Reaktionsprodukts ^{dem} aufgekocht. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 195 Teile einer Verbindung der Formel I ($R = R^1 = CH_3$, $Y = H$). Eine aus Dimethylformamid unkristallisierte Probe schmilzt bei $348^\circ C$ unter Zersetzung und zeigt folgende Analysenwerte:

 $C_{14}H_{13}N_3O_2$ (255)

ber. C	65,9	H 5,1	N 16,5	O 12,5
gef.	65,5	5,3	16,8	12,8

809829/0330

Beispiel 17

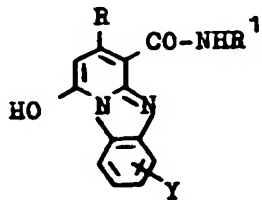
In ein Gemisch aus 80 Teilen Ameisensäureäthylester und 140 Teilen Essigsäureäthylester werden unter Kühlen bei -20 bis 0°C 77 Teile Natriummethylat eingetragen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird der farblose Salzbrei von Natrium-Formylessigester durch Zugabe von 400 Raumteilen Äthylenglykolmonomethyläther in Lösung gebracht und die Lösung mit 189 Teilen Benzimidazolyl-2-acet-N-methylamid versetzt. Man kocht 4 Stunden unter Rückfluß, setzt 600 Raumteile Wasser zu und säuert mit conc. Salzsäure an. Das Reaktionsgemisch wird $1/2$ Stunde gekocht, mit Natriumacetat bis zur neutralen Reaktion versetzt und abgesaugt. Nach dem Waschen mit warmem Wasser und Trocknen erhält man 208 Teile einer Verbindung der Formel I ($R = \text{H}$, $R^1 = \text{CH}_3$, $Y = \text{H}$). Der Schmelzpunkt einer aus Dimethylformamid umkristallisierten Probe liegt bei 321°C (unter Zersetzung).

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (241)

ber. C 64,8 H 4,6 N 17,4 O 13,3

gef. 64,5 4,9 17,3 13,7

Analog den Beispielen 16 und 17 wurden die folgenden Verbindungen der Formel




erhalten:

-9-

809829/0330

2701659

Bsp.	R	R ¹	Y	Schmelzpunkt
18	H	-CH ₂ CH ₃	H	318 °C Z (Dimethylformamid)
19	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	264-265 °C (Nitrobenzol)
20	H	-CH(CH ₃) ₂	H	270-271 °C (Cyclohexanol)
21	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	H	187-188 °C (Butanol)
22	H	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	222-223 °C (Pentanol)
23	H	-C ₆ H ₅	H	338 °C Z (Dimethylformamid)
24	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	195-196 °C (Pentanol)
25	H	-CH ₃	Cl	>350 °C
26	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	*
27	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	*
28	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₄ H ₉	-OC ₂ H ₅	*
29	H	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	-OC ₂ H ₅	*
30	H	-CH ₂ CH ₃	-COOC ₂ H ₅	*
31	H	-CH ₃	-SO ₃ H	>350 °C
32	H		-SO ₃ H	>350 °C
33	-CH ₂ CH ₃	-CH ₃	-SO ₃ H	>350 °C

*) kein scharfer Schmelzpunkt, da Isomerengemisch in Bezug auf Y

809829/0330

-10-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)